

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND** 27 OCT 2004

EP04/52288

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 09 NOV 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 45 043.2

**Anmeldetag:**

27. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**Rhein Chemie Rheinau GmbH,  
68219 Mannheim/DE; BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
51368 Leverkusen/DE.**Bezeichnung:**

Mikrogel-enthaltende Zusammensetzung

**IPC:**

C 08 L 23/12

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 21. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag**BEST AVAILABLE COPY**

## MIKROGEL-ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNG

### PATENTANSPRÜCHE

- 5      1.      Zusammensetzung, enthaltend mindestens einen thermoplastischen Werkstoff (A) und mindestens ein nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren.
2.      Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie aufweisen.
- 15      3.      Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels des Mikrogels (B), definiert als
- $$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$
- 20      worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser eines beliebigen Schnittes des Primärpartikels sind und  $d1 > d2$  ist, weniger als 250 % beträgt.
- 25      4.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 500 nm aufweisen.
- 30      5.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile von mindestens etwa 70 Gew.-% aufweisen.
6.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80 aufweisen.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) Glastemperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

5

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) eine Breite des Glasübergangsbereichs von größer als etwa  $5^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

10

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) durch Emulsionspolymerisation erhältlich sind.

15

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastischen Werkstoffe (A) eine Vicat-Erweichungstemperatur von mindestens  $50^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

20

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastischen Werkstoff (A) ausgewählt wird aus thermoplastischen Polymeren (A1) und thermoplastischen Elastomeren (A2).

25

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied der Glastemperatur zwischen dem thermoplastischen Werkstoff (A) und dem Mikrogel (B) zwischen  $0$  und  $250^{\circ}\text{C}$  liegt.

30

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis thermoplastischer Werkstoff (A) / Mikrogel (B) von  $1 : 99$  bis  $99 : 1$  beträgt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis thermoplastischer Werkstoff

(A) / Mikrogel (B) von 10 : 90 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.

- 5      15.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein übliches Kunststoffadditiv enthält.
- 10      16.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie sich wie ein thermoplastisches<sup>6</sup> Elastomer verhält.
- 15      17.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Mischen mindestens eines thermoplastischen Werkstoffes (A) und mindestens eines nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren erhältlich ist.
- 20      18.      Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) funktionelle Gruppen aufweist.
- 25      19.      Verwendung von nicht durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogelen (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren in thermoplastischen Werkstoffen (A).
- 30      20.      Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18 durch Mischen mindestens eines thermoplastischen Werkstoffes (A) und mindestens eines nicht durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogels (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren.
- 30      21.      Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Mikrogels (B) vor dem Mischen mit dem thermoplastischen Werkstoff (A) erfolgt.

22. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Formartikeln.

23. Formartikel, erhältlich durch Formen der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

## MIKROGEL-ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNG

### BESCHREIBUNG

#### 5 EINLEITUNG:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Werkstoffe sowie vernetzte Mikrogele, die nicht durch energiereiche Strahlung vernetzt sind, enthaltende Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Formartikel, sowie aus der Zusammensetzung hergestellte Formartikel.

#### STAND DER TECHNIK

Der Einsatz von Mikrogelelen zur Eigenschaftssteuerung von Elastomeren ist bekannt (z.B. EP-A-405216, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 19701487, DE 19701489, DE 19701488, DE 19834804, DE 19834803, DE 19834802, DE 19929347, DE 19939865, DE 19942620, DE 19942614, DE 10021070, DE 10038488, DE10039749, DE 10052287, DE 10056311 und DE 10061174. In den Druckschriften EP-A-405216, DE-A-4220563 sowie in GB-PS-1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NBR-Mikrogelelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. In DE 19701489 wird die Verwendung von nachträglich modifizierten Mikrogelelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken wie NR, SBR und BR beschrieben.

Die Verwendung von Mikrogele zur Herstellung von Thermoplastischen Elastomeren wird in keiner dieser Schriften gelehrt.

In Chinese Journal of Polymer Science, Band 20, Nr. 2, (2002), 93 – 98, werden durch energiereiche Strahlung vollständig vernetzte Mikrogele und ihre Verwendung zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen beschrieben. Ähnlich offenbart die US 20030088036 A1 verstärkte wärmehärtende Harzzusammensetzungen, bei deren Herstellung ebenfalls strahlenvernetzte Mikrogelepartikel mit wärmehärtenden Prepolymeren vermischt werden (s. a. EP 1262510 A1). In diesen Druckschriften wird als bevorzugte Strahlungsquelle zur Herstellung der Mikrogelepartikel eine radioaktive Cobaltquelle erwähnt. Durch den Einsatz der Strahlenvernetzung werden sehr homogen vernetzte Mikrogele-Partikel

erhalten. Nachteilig ist an dieser Art der Vernetzung jedoch insbesondere, dass eine Übertragung dieses Verfahrens aus dem Labormaßstab in eine

großtechnische Anlage sowohl unter ökonomischen Gesichtspunkten als auch unter Arbeitssicherheitsaspekten nicht realistisch ist. Nicht durch energiereiche

5 Strahlung vernetzte Mikrogele werden in den genannten Druckschriften nicht verwendet. Weiterhin ist bei der Verwendung vollständig strahlenvernetzter

Mikrogele die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase unmittelbar. Hierdurch kann es bei schlagartiger Beanspruchung zu

Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase kommen, wodurch die

10 mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

Aus der DE 3920332 sind kautschukverstärkte Harzzusammensetzungen

bekannt, die (i) ein Matrixharz mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens

0°C und (ii) 1 bis 60 Gew.-% in dem Matrixharz dispergierter Kautschukteilchen

15 umfassen. Die dispergierten Teilchen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus hydrierten Blockcopolymeren aus einem konjugierten Dien und einer

vinylaromatischen Verbindung bestehen. Die Teilchen weisen zwangsläufig zwei

Glasübergangstemperaturen auf, wobei die eine bei -30°C oder weniger liegt. Die

Teilchen weisen eine Mikrophasen-Struktur aus getrennten Mikrophasen mit

20 harten Segmenten und weichen Segmenten auf, in der die harten Segmente und

die weichen Segmente abwechselnd in Form von konzentrischen

Mehrfachschichten miteinander laminiert sind. Die Herstellung dieser speziellen

Teilchen ist sehr aufwändig, da man von den Ausgangsprodukten für die Teilchen

(Blockcopolymere) zuerst eine Lösung in organischen Lösungsmitteln herstellen

25 muss. Im zweiten Schritt setzt man Wasser und gegebenenfalls Emulgatoren zu,

dispergiert die organische Phase in geeigneten Aggregaten, zieht anschließend

das Lösungsmittel ab und fixiert dann die in Wasser dispergierten Teilchen durch

Vernetzung mit einem Peroxid. Es ist außerdem sehr schwierig, nach diesem

Verfahren Teilchengrößen von weniger als 0,25 µm herzustellen, was nachteilig

30 für das Fließverhalten ist.

Polymerwerkstoffe können nach ihrem Strukturaufbau, ihrem

deformationsmechanischen Verhalten und dementsprechend nach ihren

Eigenschaften und Anwendungsbereichen in mehrere Gruppen eingeteilt werden.

Traditionell stehen auf der einen Seite die amorphen bzw. teilkristallinen Thermoplaste, die aus langen, unvernetzten Polymerketten bestehen. Bei Raumtemperatur sind Thermoplaste hartspröde bis zäh-elastisch. Diese Werkstoffe werden durch Druck und Temperatur plastifiziert und können dabei umgeformt werden. Auf der anderen Seite stehen die Elastomere oder Gummiwerkstoffe. Bei Elastomeren handelt es sich um ein vernetztes Kautschukprodukt. Dabei kann es sich um Natur- oder Synthetikautschuk handeln. Die Kautschuke können nur im unvernetzten Zustand verarbeitet werden. Dann weisen sie ein zähplastisches Verhalten auf. Erst durch Beigabe von Vernetzungskemikalien wie beispielsweise Schwefel oder Peroxid erhält man beim anschließenden Erwärmen ein Vulkanisat bzw. den elastischen Gummi. Bei diesem "Vulkanisationsvorgang" werden die locker fixierten einzelnen Kautschukmoleküle durch Aufbau von chemischen Bindungen untereinander chemisch verknüpft. Hierbei wandelt sich das amorphe Vorprodukt Kautschuk zum Elastomer mit der typischen Gummi-Elastizität um. Der Vulkanisationsvorgang ist nicht reversibel, außer durch thermische oder mechanische Zerstörung.

Die Thermoplastischen Elastomere (im Folgenden kurz TPE) zeigen ein völlig anderes Verhalten. Diese Werkstoffe werden bei Erwärmung plastisch und bei Abkühlung wieder elastisch. Im Gegensatz zur chemischen Vernetzung bei Elastomeren handelt es sich hier um eine physikalische Vernetzung. In ihrer Struktur und in ihrem Verhalten stehen die TPE demnach zwischen den Thermoplasten und den Elastomeren, und sie verbinden die leichte Verarbeitbarkeit der Thermoplaste mit den wesentlichen Eigenschaften von Gummi. Oberhalb von  $T_g$  bis zum Schmelzpunkt bzw. bis zur Erweichungstemperatur verhalten sich die TPE wie Elastomere, sind aber bei höheren Temperaturen thermoplastisch verarbeitbar. Durch physikalische Vernetzung zum Beispiel über (teil-)kristalline Bereiche entsteht beim Abkühlen eine thermoreversible Struktur mit elastischen Eigenschaften.

Im Unterschied zur Kautschukverarbeitung liegt bei der Verarbeitung von TPE-Werkstoffen kein Kalt/Warm-Prozeß sondern ein Warm/Kalt-Prozeß zugrunde. Berücksichtigt man vor allem bei weichen, hochelastischen TPE-Materialien das ausgeprägte strukturviskose Schmelz- bzw.



Erweichungsverhalten, so können bei der TPE-Verarbeitung die typischen Thermoplastverfahren wie Spritzguß, Extrusion, Hohlkörper, Blasformen und Tiefziehen angewendet werden. Die Produkteigenschaften hängen in erster Linie von der Struktur und der Phasenmorphologie ab; bei Elastomerlegierungen spielen z.B. die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung oder die Partikelver Streckung der dispersen Phase eine große Rolle. Diese Strukturmerkmale lassen sich bei der Verarbeitung in gewissen Grenzen beeinflussen. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil der TPE-Werkstoffe gegenüber den klassischen, chemisch vernetzten Elastomeren ist in der grundsätzlichen Eignung zur Wiederverwertbarkeit zu sehen. Wie bei allen Kunststoffen wird auch bei den TPE-Werkstoffen ein mit der Zahl der Verarbeitungsschritte steigender Viskositätsabbau festgestellt, der allerdings zu keiner signifikanten Verschlechterung der Produkteigenschaften führt.

Seit der Entdeckung der TPE's zeichnet sich diese Materialklasse dadurch aus, daß sie durch die Kombination von einer Hartphase und einer Weichphase gebildet wird. Die bislang bekannten TPEs werden in zwei Hauptgruppen unterteilt:

- Blockcopolymerisate und
- Legierungen von Thermoplasten mit Elastomeren.

Blockcopolymerisate:

Die Zusammensetzung der Co-Monomere bestimmt das Verhältnis von Hartphase zu Weichphase, bestimmt welche Phase die Matrix darstellt und wie die End Eigenschaften sind. Eine echte Morphologie ist auf molekularer Ebene erkennbar, wenn beispielsweise die Unterschußkomponente aggregiert oder kristallisiert. Problematisch ist bei diesen Materialien die Temperaturabhängigkeit dieser physikalischen Morphologiefixierung, d.h. es gibt eine Grenztemperatur bei der die Morphologiefixierung aufgelöst wird. Dies kann durch damit verbundene Änderungen der Eigenschaften Probleme bei der Verarbeitung hervorrufen.

Zu den Blockpolymeren gehören beispielsweise Styrolblockcopolymere (TPE-S), wie Butadien (SBS)-, Isopren (SIS)- und Ethylen/Butylen (SEBS)-Typen, Polyether-Polyamid-Blockcopolymere (TPE-A), Thermoplastische Copolyester, Polyetherester (TPE-E) und Thermoplastische Polyurethane (TPE-U), die weiter

unten im Zusammenhang mit den erfindungsgemäß verwendbaren Ausgangsmaterialien noch näher beschrieben sind.

Die zweite Hauptgruppe des Werkstoffes TPE sind die Elastomerlegierungen. Elastomerlegierungen sind Polymerblends oder -verschnitte, die sowohl Thermoplast- als auch Elastomeranteile enthalten. Die Herstellung erfolgt durch "Verschneiden", d.h. intensives Vermischen in einem Mischgerät (Innenmischer, Extruder, o.ä.) der Rohstoffe. Es können unterschiedlichste Mischungsverhältnisse zwischen der harten Phase und der weichen Phase auftreten. Die weiche Phase kann sowohl unvernetzt (TPE-0) als auch vernetzt vorliegt (TPE-V). Im idealen TPE-Blend liegen kleine Elastomerpartikel, die gleichmäßig feindispers in der Thermoplastmatrix verteilt sind, vor. Je feiner die Verteilung und je höher der Vernetzungsgrad der Elastomerteilchen, um so ausgeprägter sind die elastischen Eigenschaften des resultierenden TPE. Diese TPE-Blends werden beispielsweise durch die sogenannte "dynamischen Vulkanisation" oder Reaktivextrusion hergestellt, bei der die Kautschukteilchen während des Misch- und Dispergierprozesses 'in situ' vernetzt werden. Das Eigenschaftsbild dieser Blends hängt demnach wesentlich vom Anteil, vom Vernetzungsgrad und von der Dispergierung der Kautschukteilchen ab. Durch diese Blendtechnologie sind die verschiedensten Kombinationen herstellbar. Dabei werden die physikalisch-mechanischen Eigenschaften wie auch die chemische Beständigkeit und Verträglichkeit gegenüber Kontaktmedien im wesentlichen durch die Einzeleigenschaften der Blendkomponenten bestimmt. Durch die Optimierung der "Verschnittgüte" und des Vernetzungsgrades lassen sich bestimmte physikalische Eigenschaften verbessern. Trotzdem ist es ein Kennzeichen dieser Klasse, daß die dispergierte Phase unregelmäßig geformt und grobdispers vorliegt. Je weniger verträglich die Polymere sind, desto gröber ist die entstehende Struktur. Technisch interessant sind besonders die nicht verträglichen Kombinationen wie beispielsweise eine dispergierte Phase aus NBR-Kautschuk in einer PP Matrix. Um in diesen Fällen die Verträglichkeit zu verbessern und so die Endeligenschaften des entstehenden Materials in der gewünschten Weise zu beeinflussen, kann vor der dynamischen Vulkanisation ein Homogenisiermittel hinzugesetzt werden. In etwa 1 % des Homogenisiermittels sind für viele Anwendungsfälle ausreichend. Die

Homogenisierungsmittel basieren in der Regel auf Block Co-Polymeren, deren Blöcke mit jeweils einer der Blendphasen verträglich sind. Beide Phasen können hierbei je nach Mengenverhältnissen sowohl die kontinuierliche als auch die diskontinuierliche Phase darstellen. Bisher war es nicht möglich, die Morphologie dieses Materials sicher einzustellen. Zur Erzeugung von besonders feinteiligen dispergierten Phasen sind ggf. große Mengen des Homogenisierungsmittels notwendig, die jedoch die Grenzeigenschaften des Endmaterials wiederum nachteilig beeinflussen. Technisch hergestellte und kommerziell erhältliche Thermoplastische Vulkanisate zeigen ein Maximum der Verteilung des Durchmessers der dispergierten Phase zwischen 2 µm und 4 µm mit einzelnen Volumenelementen bis zu 30 µm.

Unter den Elastomerlegierungen basieren die gebräuchlichsten Kombinationen auf EPDM mit PP. Weitere Elastomerlegierungen basieren auf NR/PP Blends (thermoplastischer Naturkautschuk), NBR/PP-Blends (NBR = Acrylnitril-Butadien-Kautschuk), IIR (XIIR)/PP-Blends (Butyl- oder Halobutylkautschuke als elastomeren Phasenbestandteile), EVA/PVDC-Blends ("Alcryn" Verschnitt von Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA) und Polyvinylidenchlorid (PVDC) als thermoplastische Phase.) und NBR/PVC-Blends. Eine gezielte Einstellung der Morphologie der dispergierten Phase und damit eine gezielte Einstellung der gewünschten Eigenschaften der TPEs in diesen Polymerblend-TPEs ist jedoch aufgrund der „in-situ“-Bildung der dispergierten Phase und der Vielzahl der dabei einfließenden Parameter praktisch nicht möglich.

Die vorliegenden Erfinder stellten sich daher die Aufgabe neue Zusammensetzungen mit thermoplastischen Elastomereigenschaften zu finden, die leicht aus an sich bekannten Ausgangsmaterialien herstellbar sind, und deren Eigenschaften sich in einfacher und vorhersehbarer Weise einstellen lassen. Die neuen Zusammensetzungen sollten im großtechnischen Maßstab herstellbar sein und keine Probleme der Arbeitssicherheit aufwerfen. Weiterhin sollte es in den Zusammensetzungen bei schlagartiger Beanspruchung nicht zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase kommen, so dass die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrissskorrosion etc. beeinträchtigt werden. Die Herstellung der Mikrogele für die Zusammensetzung sollte einfach sein und es erlauben, die

Partikelgrößenverteilungen der Mikrogelteilchen gezielt bis zu sehr kleinen durchschnittlichen Partikelgrößen einzustellen.

#### BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

5 Völlig überraschend fanden die Erfinder, dass es möglich ist, durch Einarbeiten von vernetzten Mikrogelen, die nicht durch energiereiche Strahlung vernetzt sind, auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren in thermoplastische Werkstoffe Zusammensetzungen mit einer neuartigen Eigenschaftskombination bereitzustellen. Durch die Bereitstellung der neuen  
10 Zusammensetzung gelingt es dabei überraschend die o.g. Nachteile der bekannten konventionellen Thermoplasten und TPEs zu überkommen und gleichzeitig thermoplastische Elastomerzusammensetzungen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften bereitzustellen. Da durch das Einarbeiten von Mikrogelen in die thermoplastischen Werkstoffe thermoplastische  
15 Elastomerzusammensetzungen erhalten werden, ist es möglich, die Morphologieeinstellung der dispergierten Phase räumlich und zeitlich von der Herstellung des TPE Materials zu entkoppeln. Die Morphologieherstellung kann sicher reproduziert werden, da die dispergierte Phase ein Mikrogel ist, dessen Morphologie bei der Herstellung in an sich bekannter Weise gesteuert werden  
20 kann, und die sich beim Einarbeiten in den thermoplastischen Werkstoff im wesentlichen nicht mehr verändert. In den erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen lässt sich die Polymermikrostruktur sowohl der dispergierten Phase als auch der kontinuierlichen Phase in weiten Grenzen verändern, so dass sich maßgeschneiderte TPEs aus beliebigen thermoplastischen Werkstoffen  
25 herstellen lassen, was nach den bisherigen Verfahren zur Herstellung der konventionellen TPEs nicht möglich war. Durch Steuerung des Vernetzungsgrads und des Funktionalisierungsgrads in der Oberfläche und im Kern der dispergierten Mikrogele, lassen sich die gewünschten Eigenschaften der resultierenden TPEs weiter steuern. Auch kann die Glasübergangstemperatur der dispergierten  
30 Mikrogel-Phase in den Grenzen von -100 °C bis zu weniger als 50 °C gezielt eingestellt werden, wodurch wiederum die Eigenschaften der resultierenden TPEs gezielt eingestellt werden können. Dadurch kann auch die Differenz der Glasübergangstemperaturen zwischen dispergierter Phase und kontinuierlicher

Phase gezielt eingestellt werden und beispielsweise zwischen 0°C und 250 °C betragen. Mit der durch die Erfindung bereitgestellten neuen Klasse von TPEs gelingt es außerdem auch thermodynamisch verträgliche und thermodynamisch unverträgliche Polymere zu neuen TPEs zu kombinieren, die nach den konventionellen Verfahren nicht zugänglich waren. In den neuen durch die Erfindung bereitgestellten TPEs können die dispergierte Phase und die kontinuierliche Phase jeweils die Hartphase und die Weichphase darstellen. Durch Steuerung der Eigenschaften der Mikrogele und der Mengenverhältnissen kann die dispergierte Phase in aggregierten Klustern oder gleichmäßig verteilt und in allen Zwischenformen in der Matrix vorliegen.

Dies ist bei den nach herkömmlichen Verfahren hergestellten TPEs, bei denen die dispergierte Phase „in-situ“ während der Herstellung der TPEs gebildet wird, nicht möglich.

Weiterhin stellten die Erfinder nicht nur überraschend fest, dass sich durch das Einarbeiten von Mikrogelen in thermoplastische Kunststoffe thermoplastische Elastomere herstellen lassen sondern dass sich durch das Einarbeiten von Mikrogelen in beispielsweise nach konventionellen Verfahren hergestellten thermoplastischen Elastomeren, deren Eigenschaften, wie z.B. Formbeständigkeit, Transparenz, gezielt verbessern lassen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch ein einfaches Verfahren in industriellem Maßstab hergestellt werden, ohne die Verwendung von durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogelen. Die erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele erlauben eine weniger unmittelbare Moduländerung zwischen der Matrixphase und der dispergierten Phase, was zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung führt.

Besonders überraschend können bei Verwendung thermoplastischer Elastomere als Komponente (A) die physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Transparenz und Ölbeständigkeit verbessert werden.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Zusammensetzung bereit, die mindestens einen thermoplastischen Werkstoff (A) und mindestens ein nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren enthält.

### Mikrogel- bzw. Mikrogelphase (B)

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Mikrogel (B) ist ein vernetztes Mikrogel auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Mikrogelen handelt es sich  
5 somit um vernetzte Homopolymere oder vernetzte statistische Copolymere. Die Begriffe Homopolymere und statistische Copolymere sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise erläutert bei Vollmert, Polymer Chemistry, Springer 1973.

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete vernetzte  
10 Mikrogel (B) ist ein nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel. Energiereiche Strahlung meint hier zweckmäßig elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$ .

Die Verwendung von durch energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzten Mikrogelen ist nachteilig, weil sie im großtechnischen Maßstab  
15 praktisch nicht durchführbar ist und Probleme der Arbeitssicherheit aufwirft. Weiterhin kommt es in Zusammensetzungen, die unter Verwendung von durch energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzter Mikrogelen hergestellt wurden, bei schlagartiger Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen die mechanischen  
20 Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Primärpartikel des Mikrogels (B) weisen bevorzugt eine annähernd kugelförmige Geometrie auf. Als Primärpartikel werden nach DIN 53206:1992-08 die durch geeignete  
25 physikalische Verfahren (Elektronenmikroskop), als Individuen erkennbare, in der kohärenten Phase dispergierten Mikrogeteilchen bezeichnet (Vgl. z.B. Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998). Eine „annähernd kugelförmige“ Geometrie bedeutet, dass die dispergierten Primärpartikel der Mikrogele bei der Ansicht eines Dünnschnitts mit einem Elektronenmikroskop  
30 erkennbar im wesentlichen eine kreisförmige Fläche bilden (Vgl. z.B. Abb. 1). Dadurch unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wesentlich von den durch die „in-situ“-Verfahren erzeugten dispergierten Phasen, die im allgemeinen größer sind und eine irreguläre Form aufweisen (Vgl. z.B.

Abb. 3). Die erfindungsgemäß dispergierten Mikropartikel behalten ihre aus dem separaten Herstellungsverfahren der Mikrogele resultierende, im wesentlichen einheitliche Kugelform beim Dispergieren im thermoplastischen Werkstoff praktisch ohne Veränderung bei. Eine einfache Unterscheidung  
5 zwischen den erfindungsgemäßen, mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen von konventionell hergestellten TPEs ist anhand dieses Kriterium ohne weiteres möglich. In den konventionell hergestellten TPEs weist die dispergierte Phase keine einheitliche Morphologie auf, weshalb dort keine individualisierten Primärpartikel lokalisierbar sind.

10 In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z.B. alle bekannten TPEs, insbesondere TPE-Us oder TPE-As als kontinuierliche Phase verwendet werden. Durch das Einarbeiten der Mikrogele (B) in die bekannten TPEs, insbesondere TPE-Us oder TPE-As kann völlig überraschend die Wärmeformbeständigkeit der TPEs, insbesondere TPE-Us oder TPE-As  
15 verbessert werden. Insbesondere ist auch die Transparenz der erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen auf Basis TPE-U oder TPE-A verbessert. Die bekannten TPE-Us sind nicht transparent, während die erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen auf Basis TPE-U transparent sind. Durch das Einarbeiten der Mikrogele in TPE-As kann  
20 beispielsweise neben deren optischen Eigenschaften, wie Transparenz, deren Ölbeständigkeit überraschend stark verbessert werden.

25 In den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Primärpartikeln des Mikrogels (B) beträgt die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels, definiert als

$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser eines beliebigen Schnittes des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, bevorzugt weniger als 250 %, bevorzugter  
30 weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 %.

Bevorzugt weisen mindestens 80 %, bevorzugter mindestens 90 %, noch bevorzugter mindestens 95% der Primärpartikel des Mikrogels eine Abweichung der Durchmesser, definiert als

$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

5 worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser eines beliebigen Schnittes des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, von weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 % auf.

10 Die vorstehend erwähnte Abweichung der Durchmesser der einzelnen Partikel wird nach folgendem Verfahren bestimmt. Zunächst wird wie in den Beispielen beschrieben eine TEM-Aufnahme eines Dünnschnitts der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Dann wird eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme bei einer Vergrößerung von 10000fach bis 85000fach hergestellt. In einer Fläche von 833,7 x 828,8 nm wird manuell an 10 Mikrogel-Primärpartikeln der größte und der kleinste Durchmesser als d1 und d2 bestimmt. Liegt die Abweichung bei allen 10 Mikrogel-  
15 Primärpartikeln jeweils unter 250 %, bevorzugter unter 200 %, noch bevorzugter unter 100 % so weisen die Mikrogel-Primärpartikeln das oben definierte Merkmal der Abweichung auf.

20 Liegt in der Zusammensetzung die Konzentration der Mikrogele so hoch, dass eine starke Überlagerung der sichtbaren Mikrogel-Primärpartikel erfolgt, kann die Auswertbarkeit durch vorheriges, geeignetes Verdünnen der Messprobe verbessert werden.

25 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Primärpartikel des Mikrogele (B) bevorzugt einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 bis 500 nm, bevorzugter von 20 bis 400, noch bevorzugter von 50 bis 300 auf (Durchmesserangaben nach DIN 53206).

30 Da sich die Morphologie der Mikrogele beim Einarbeiten in den thermoplastischen Werkstoff (A) im wesentlichen nicht verändert, entspricht der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel im wesentlichen dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser des verwendeten Mikrogele.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile (Gelgehalt) von mindestens etwa 70 Gew.-%, bevorzugter mindestens etwa 80 Gew.-%, noch



bevorzugter mindestens etwa 90 Gew.-% auf. Der in Toluol unlösliche Anteil wird dabei in Toluol bei 23° bestimmt. Hierbei werden 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln bei 23°C gequollen. Nach Zentrifugation mit 20.000 Upm wird der unlösliche Anteil abgetrennt und getrocknet. Der Gelgehalt ergibt sich aus der Differenz der Einwaage und des getrockneten Rückstands und wird in Prozent angegeben.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80, bevorzugter von weniger als 60 noch bevorzugter von weniger als 40 auf. So können die Quellungsindizes der Mikrogele ( $Q_i$ ) besonders bevorzugt zwischen 1 – 15 und 1-10 liegen. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des in Toluol bei 23° für 24 Stunden gequollenen lösungsmittelhaltigen Mikrogels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Mikrogels berechnet:

$$Q_i = \text{Naßgewicht des Mikrogels} / \text{Trockengewicht des Mikrogels}.$$

Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man genauer 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig Glastemperaturen  $T_g$  von –100°C bis +50°C, bevorzugter von –80°C bis +20°C auf.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig eine Breite des Glasübergangs von größer als 5 °C, bevorzugt größer als 10°C, bevorzugter größer als 20 °C auf. Mikrogele, die eine solche Breite des Glasübergangs aufweisen, sind in der Regel – im Gegensatz zu vollständig homogen strahlenvernetzten Mikrogelen – nicht vollständig homogen vernetzt. Dies führt dazu, dass die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase nicht unmittelbar ist. Hierdurch kommt es bei schlagartiger Beanspruchung nicht zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase,

wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. vorteilhaft beeinflusst werden.

Die Bestimmung der Glastemperatur ( $T_g$ ) und der Breite des Glasübergangs ( $\Delta T_g$ ) der Mikrogele erfolgt mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie-(DSC). Für die Bestimmung von  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden zwei Abkühl-/Aufheiz-Zyklen durchgeführt.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden im zweiten Aufheiz-Zyklus bestimmt. Für die Bestimmungen werden 10-12 mg des ausgewählten Mikrogeles in einem DSC-Probenbehälter (Standard-Aluminium-Pfanne) von Perkin-Elmer eingesetzt. Der erste DSC-Zyklus wird durchgeführt, indem die Probe zuerst mit flüssigem Stickstoff auf  $-100^\circ\text{C}$  abgekühlt und dann mit einer Geschwindigkeit von 20K/min auf  $+150^\circ\text{C}$  aufgeheizt wird. Der zweite DSC-Zyklus wird durch sofortige Abkühlung der Probe begonnen, sobald eine Probentemperatur von  $+150^\circ\text{C}$  erreicht ist. Die Abkühlung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 320 K/min. Im zweiten Aufheizzyklus wird die Probe wie im ersten Zyklus noch einmal auf  $+150^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit im zweiten Zyklus ist erneut 20K/min.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden graphisch an der DSC-Kurve des zweiten Aufheizvorgangs bestimmt. Für diesen Zweck werden an die DSC-Kurve drei Geraden angelegt. Die 1. Gerade wird am Kurventeil der DSC-Kurve unterhalb  $T_g$ , die 2. Gerade an dem durch  $T_g$  verlaufenden Kurvenast mit Wendepunkt und die 3. Gerade an dem Kurvenast der DSC-Kurve oberhalb  $T_g$  angelegt. Auf diese Weise werden drei Geraden mit zwei Schnittpunkten erhalten. Beide Schnittpunkte sind jeweils durch eine charakteristische Temperatur gekennzeichnet. Die Glastemperatur  $T_g$  erhält man als Mittelwert dieser beiden Temperaturen und die Breite des Glasübergangs  $\Delta T_g$  erhält man aus der Differenz der beiden Temperaturen.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen, nicht durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogele (B) auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren können in an sich bekannter Weise hergestellt werden (s. zum Beispiel EP-A- 405 216, EP-A-854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 und DE 100 61 174.5. In den

Patent(anmeldungen) EP-A 405 216, DE-A 4220563 sowie in GB-PS 1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NBR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. In DE 197 01 489.5 wird die Verwendung von nachträglich modifizierten Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken wie NR, SBR und BR beschrieben. Unter Mikrogelen werden zweckmäßig Kautschukpartikel verstanden, die insbesondere durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

|    |        |   |
|----|--------|---|
|    | BR:    | Polybutadien,   |
| 10 | ABR:   | Butadien/Acrylsäure-C1-4Alkylestercopolymere,   |
|    | IR:    | Polyisopren,  |
|    | SBR:   | statistische Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 5-50 Gewichtsprozent,   |
|    | X-SBR: | carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate  |
| 15 | FKM:   | Fluorkautschuk,   |
|    | ACM:   | Acrylatkautschuk,   |
|    | NBR:   | Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent, |
|    | X-NBR: | carboxylierte Nitrilkautschuke  |
| 20 | CR:    | Polychloropren  |
|    | IIR:   | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10 Gewichtsprozent,                             |
|    | BIIR:  | bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,                      |
| 25 | CIIR:  | chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,                     |
|    | HNBR:  | teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke  |
|    | EPDM:  | Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,   |
|    | EAM:   | Ethylen/Acrylatcopolymere,  |
| 30 | EVM:   | Ethylen/Vinylacetatcopolymere   |
|    | CO und |   |
|    | ECO:   | Epichlorhydrinkautschuke,   |
|    | Q:     | Silikonkautschuke,  |

AU: Polyesterurethanpolymerisate,  
EU: Polyetherurethanpolymerisate  
ENR: Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon.

Die Herstellung der unvernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte erfolgt  
5 zweckmäßig durch folgende Methoden:

1. Emulsionspolymerisation
2. Außerdem können natürlich vorkommende Latices wie z.B.  
Naturkautschuklatex eingesetzt werden.

10 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind die  
verwendeten Mikrogele (B) bevorzugt solche, die durch Emulsionspolymerisation  
und Vernetzung erhältlich sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele durch  
Emulsionspolymerisation werden beispielsweise folgende, radikalisch  
polymerisierbare Monomere eingesetzt: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Isopren, Ester  
15 der Acryl- und Methacrylsäure. Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid,  
Hexafluorpropen, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien sowie  
doppelbindungshaltige Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  
Maleinsäure, Itakonsäure etc., doppelbindungshaltige Hydroxyverbindungen wie  
z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat,  
20 Aminfunktionalisierte (Meth)acrylate, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-  
Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff, sekundäre Amino-(meth)-acrylsäureester wie  
2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid etc.

Die Vernetzung des Kautschukgels kann direkt während der  
Emulsionspolymerisation, wie durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden  
25 multifunktionellen Verbindungen oder durch anschließende Vernetzung wie  
untenstehend beschrieben erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle  
Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4  
copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol,  
Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat,  
30 Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenyleneleimid, 2,4-  
Toluylenbis(maleimid) und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in  
Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-  
wertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub> Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol,

Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure, und/oder Itaconsäure.

5 Die Vernetzung zu Kautschuk-Mikrogelen während der Emulsionspolymerisation kann auch durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation mit hohen internen Umsätzen erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht auch in der Durchführung der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Reglern.

10 Für die Vernetzung der unvernetzten oder der schwach vernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte im Anschluß an die Emulsionspolymerisation setzt man am besten die Latices ein, die bei der Emulsionspolymerisation erhalten werden. Auch Naturkautschuklatices können auf diese Weise vernetzt werden.

Geeignete, vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise  
15 organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroper-oxid, Dibenzoyl-peroxid, Bis-(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril sowie Di- und  
20 Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-Chlorethylformal mit Natriumpolysulfid.

Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei  
25 Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 180 °C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848). Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Die Vernetzung C=C-Doppelbindungen enthaltender Kautschuke zu  
30 Mikrogelen kann auch in Dispersion bzw. Emulsion bei gleichzeitiger, partieller, ggf. vollständiger, Hydrierung der C=C Doppelbindung durch Hydrazin wie in US 5,302,696 oder US 5,442,009 beschrieben oder ggf. andere Hydrierungsmitteln, beispielsweise Organometallhydridkomplexe erfolgen.

Vor, während oder nach der Nachvernetzung kann ggf. eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Herstellungsverfahren werden stets nicht vollständig homogen vernetzte Mikrogele erhalten, die die oben

5 beschriebenen Vorteile aufweisen können.

Als Mikrogele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können sowohl nicht-modifizierte Mikrogele, die im wesentlichen keine reaktiven Gruppen insbesondere an der Oberfläche aufweisen als auch, modifizierte, mit funktionellen Gruppen, insbesondere an der Oberfläche modifizierte Mikrogele

10 verwendet werden. Letztere können durch chemische Umsetzung der bereits vernetzten Mikrogele mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven Chemikalien hergestellt werden. Diese reaktiven Chemikalien sind insbesondere solche Verbindungen, mit deren Hilfe polare Gruppen wie z.B. Aldehyd-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Nitril- etc. sowie schwefelhaltige Gruppen, wie z.B.

15 Mercapto-, Dithiocarbamat-, Polysulfid-, Xanthogenat-, Thiobenzthiazol- und/oder Dithiophosphorsäuregruppen und/oder ungesättigte Dicarbonsäuregruppen an die Mikrogele chemisch gebunden werden können. Dies trifft auch auf N,N'-m-Phenylendiamin zu. Ziel der Mikrogelmodifizierung ist die Verbesserung der Mikrogelverträglichkeit mit der Matrix, um eine gute Verteilbarkeit bei der

20 Herstellung sowie eine gute Ankopplung zu erreichen.

Besonders bevorzugte Methoden der Modifizierung sind die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren sowie die Umsetzung mit niedermolekularen Agentien.

Für die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren geht man zweckmäßigerweise von der wässrigen Mikrogeldispersion aus, die man mit

25 polaren Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat, Hydroxypropyl-(meth)-acrylat, Hydroxybutyl-(meth)-acrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundären Amino-(meth)-

30 acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid unter den Bedingungen einer radikalischen Emulsionspolymerisation umsetzt. Auf diese Weise werden Mikrogele mit einer Kern/Schale-Morphologie erhalten, wobei die Schale eine hohe Verträglichkeit mit

der Matrix aufweisen soll. Es ist wünschenswert, daß das im Modifikationsschritt verwendete Monomer möglichst quantitativ auf das unmodifizierte Mikrogele aufpfropft. Zweckmäßigerweise werden die funktionellen Monomere vor der vollständigen Vernetzung der Mikrogele hinzudosiert.

5 Für eine Oberflächenmodifikation der Mikrogele mit niedermolekularen Agentien kommen insbesondere folgende Reagentien in Frage: elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff und/oder Alkylpolymercaptanen, wie 1,2-Dimercaptoethan oder 1,6-Dimercaptohexan, desweiteren Dialkyl- und Dialkylaryldithiocarbamat, wie den Alkalisalzen von Dimethyldithiocarbamat und/oder Dibenzylidithiocarbamat, ferner Alkyl- und Arylxanthogenaten, wie 10 Kaliummethylxanthogenat und Natrium-isopropylxanthogenat sowie die Umsetzung mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Dibutyldithiophosphorsäure und Dioctyldithiophosphorsäure sowie Dodecyldithiophosphorsäure. Die genannten Reaktionen können vorteilhafterweise auch in Gegenwart von Schwefel 15 durchgeführt werden, wobei der Schwefel unter Bildung polysulfidischer Bindungen mit eingebaut wird. Zur Addition dieser Verbindung können Radikalstarter wie organische und anorganische Peroxide und/oder Azoinitiatoren, zugesetzt werden.

Auch eine Modifikation doppelbindungshaltiger Mikrogele wie z.B. durch 20 Ozonolyse sowie durch Halogenierung mit Chlor, Brom und Jod kommen infrage. Auch eine weitere Umsetzung modifizierter Mikrogele wie z.B. die Herstellung hydroxylgruppenmodifizierter Mikrogele aus epoxydierten Mikrogelen wird als chemische Modifikation von Mikrogelen verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mikrogele durch Hydroxyl- 25 Gruppen insbesondere auch an der Oberfläche davon modifiziert. Der Hydroxylgruppengehalt der Mikrogele wird durch Umsetzung mit Acetanhydrid und Titration der hierbei frei werdenden Essigsäure mit KOH nach DIN 53240 als Hydroxyl-Zahl mit der Dimension mg KOH/g Polymer bestimmt. Die Hydroxylzahl der Mikrogele liegt bevorzugt zwischen 0,1-100, noch bevorzugter zwischen 0,5- 30 50 mg KOH/g Polymer.

Die Menge des eingesetzten Modifizierungsmittels richtet sich nach dessen Wirksamkeit und den im Einzelfall gestellten Anforderungen und liegt im Bereich von 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an

eingesetztem Kautschuk-Mikrogel, besonders bevorzugt sind 0,5-10 Gewichtsprozent bezogen auf Gesamtmenge an Kautschukgel.

Die Modifizierungsreaktionen können bei Temperaturen von 0-180 °C, bevorzugt 20-95 °C, ggf. unter Druck von 1-30 bar, durchgeführt werden. Die

5 Modifizierungen können an Kautschuk-Mikrogelen in Substanz oder in Form ihrer Dispersion vorgenommen werden, wobei beim letzten Fall inerte organische Lösungsmittel oder auch Wasser als Reaktionsmedium verwendet werden können. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung in wäßriger Dispersion des vernetzten Kautschuks durchgeführt.

10 Die Verwendung von unmodifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei unpolaren thermoplastischen Werkstoffen (A) bevorzugt, wie zum Beispiel bei Polypropylen, Polyethylen und Blockcopolymeren auf Basis von Styrol, Butadien und Isopren (SBR, SIR) sowie hydrierten Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SEBS), und üblichen TPE-Os und TPE-Vs, etc.

15 Die Verwendung von modifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei polaren thermoplastischen Werkstoffen (A) bevorzugt, wie PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, PTFE, PVDF, etc.

Der mittlere Durchmesser der hergestellten Mikrogele kann mit hoher Genauigkeit beispielsweise auf 0,1 Mikrometer (100 nm)  $\pm$  0,01 Mikrometer (10

20 nm) eingestellt werden, so dass beispielsweise eine Teilchengrößenverteilung erreicht wird, bei der mindestens 75 % aller Mikrogel-Partikel zwischen 0,095 Mikrometer und 0,105 Mikrometer groß sind. Andere mittlere Durchmesser der Mikrogele insbesondere im Bereich zwischen 5 bis 500 nm lassen sich mit gleicher Genauigkeit (mindestens Gew.-75 % aller Teilchen liegen um das Maximum der

25 integrierten Korngrößenverteilungskurve (bestimmt durch Lichtstreuung) in einem Bereich von  $\pm$  10 % oberhalb und unterhalb des Maximums) herstellen und einsetzen. Dadurch kann die Morphologie der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dispergierten Mikrogele praktisch „punktgenau“ eingestellt und damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowie der

30 daraus beispielsweise hergestellten Kunststoffe eingestellt werden.

Die Einstellung der Morphologie der dispergierten Phase der nach dem Stand der Technik durch „in-situ-Reactive Processing“ oder dynamische Vulkanisation hergestellten TPEs ist mit dieser Präzision nicht möglich.



Die Aufarbeitung der so hergestellten Mikrogele kann beispielsweise durch Eindampfen, Koagulation, durch Co-koagulation mit einem weiteren Latexpolymer, durch Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2187146) oder durch Sprühtrocknung erfolgen. Bei der Aufarbeitung durch Sprühtrocknung können auch handelsübliche  
5 Fließhilfsmittel wie beispielsweise  $\text{CaCO}_3$  oder Kieselsäure zugesetzt werden.

#### Thermoplastische Werkstoffe (A)

10 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die eingesetzten thermoplastischen Werkstoffe (A) bevorzugt eine Vicat-Erweichungstemperatur von mindestens  $50^\circ\text{C}$ , bevorzugter von mindestens  $80^\circ\text{C}$  auf noch bevorzugter von mindestens  $100^\circ\text{C}$  auf.

Die Vicat-Erweichungstemperatur wird bestimmt nach DIN EN ISO 306 : 1996.

15 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird der thermoplastische Werkstoff (A) zweckmäßig ausgewählt aus thermoplastischen Polymeren (A1) und thermoplastischen Elastomeren (A2).

20 Werden thermoplastischen Polymeren (A1) als Ausgangsmaterial der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet, so bilden sich erst durch das Einarbeiten der erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele Zusammensetzungen mit thermoplastischen Elastomereigenschaften.

25 Werden hingegen thermoplastische Elastomere (A2) als Ausgangsmaterial der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet, so bleiben thermoplastischen Elastomereigenschaften erhalten, und die Eigenschaften der thermoplastische Elastomere (A2) können durch den Zusatz der Mikrogele (B) geeigneter Zusammensetzung und geeigneter Morphologie gezielt, wie unten gezeigt, modifiziert werden.

30 So lassen sich durch das Einarbeiten der Mikrogele (B) die Eigenschaften der bekannten TPEs, wie TPE-U und TPE-A verbessern, wie insbesondere die Wärmeformbeständigkeit und Transparenz der TPE-Us oder die Ölbeständigkeit der TPE-As.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt der Unterschied der Glas-temperatur zwischen dem thermoplastischen Werkstoff (A) und dem Mikrogele (B) zweckmäßig zwischen  $0$  und  $250^\circ\text{C}$ .

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt das Gewichtsverhältnis thermoplastischer Werkstoff (A) / Mikrogel (B) zweckmäßig von 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 10 : 90 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 80 : 20.

5            Werden thermoplastischen Polymere (A1) als thermoplastischen Werkstoffe (A) verwendet, beträgt das Verhältnis Gewichtsverhältnis (A1)/(B) bevorzugt 95 : 5 bis 30 : 70.

10            Werden thermoplastischen Elastomere (A2) als thermoplastischen Werkstoffe (A) verwendet, beträgt das Verhältnis Gewichtsverhältnis (A2)/(B) bevorzugt 98 : 2 bis 20 : 80, bevorzugter 95 : 5 bis 20 : 80.

#### Thermoplastische Polymere (A1)

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einsetzbaren thermoplastischen Polymere (A1) schließen beispielsweise Standard-  
15            Thermoplaste, sogenannte Techno-Thermoplaste und sogenannte Hochleistungs-Thermoplaste (Vgl. H.G. Elias Makromoleküle Band 2, 5 Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, 1992, Seite 443 ff) ein.

20            Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einsetzbaren thermoplastischen Polymere (A1) schließen beispielsweise unpolare thermoplastische Werkstoffe ein, wie zum Beispiel bei Polypropylen, Polyethylen, wie HDPE, LDPE, LLDPE, Polystyrol etc. und polare thermoplastische Werkstoffe, wie PU, PC, EVM, PVA, PVAC, Polyvinylbutyral, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, AES, SAN, PTFE, CTFE, PVF, PVDF, Polyimide, PA, wie insbesondere PA-  
25            6 (Nylon), bevorzugter PA-4, PA-66 (Perlon), PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 etc.

Bevorzugte thermoplastische Polymere (A1) schließen ein : PP, PE, PS, PU, PC, SAN, PVC und PA.

#### Thermoplastische Elastomere (A2)

30            Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einsetzbaren thermoplastischen Elastomere (A2) schließen beispielsweise die oben bereits erwähnten, aus dem Stand der Technik bekannten thermoplastischen Elastomere ein, wie die Block-Copolymere, wie Styrol-Block-Copolymere (TPE-S: SBS, SIS, sowie hydrierte Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SEBS), thermoplastische

Polyamide (TPE-A), thermoplastische Copolyester (TPE-E), thermoplastische Polyurethane (TPE-U), die genannten Blends aus Thermoplasten und Elastomeren, wie thermoplastische Polyolefine (TPE-O) und thermoplastische Vulkanisate (TPE-V), NR/PP Blends (thermoplastischer Naturkautschuk), NBR/PP-Blends, IIR (XIIIR)/PP-Blends, EVA/PVDC-Blends, NBR/PVC-Blends, etc. Weiterhin kann auf die Beschreibung der oben genannten TPEs aus dem Stand der Technik verwiesen werden.

Beispiele der Blockpolymerisate, die erfindungsgemäß als thermoplastisches Elastomer (A2) bevorzugt verwendet werden können, schließen die Folgenden ein:

Styrolblockcopolymere (TPE-S)

Der Dreiblock-Aufbau aus zwei thermoplastischen Polystyrol-Endblöcken und einem elastomeren Mittelblock kennzeichnet diese Gruppe. Die Polystyrol-Hartsegmente bilden Domänen aus, d.h. kleine Volumenelemente mit einheitlicher Stoffcharakteristik, die technisch als räumliche, physikalische Vernetzungsstellen für die flexiblen Weichsegmente wirken. Nach der Art des Mittelblocks werden folgende Styrolblockcopolymere unterschieden: Butadien (SBS)-, Isopren (SIS)- und Ethylen/Butylen (SEBS)-Typen. Durch Verknüpfung über multifunktionelle Zentren sind verzweigte Blockcopolymerentypen herstellbar.

Polyether-Polyamid-Blockcopolymere (TPE-A)

Die Blockcopolymere auf Basis Polyether(ester)-Polyamid entstehen durch Einfügen von flexiblen Polyether(ester)gruppen in Polyamidmolekülketten. Die Polyether(ester)-Blöcke bilden die weichen und elastischen Segmente, während die harten Polyamid-Blöcke die Funktion der thermoplastischen Hartphase übernehmen. Die Hartsegmente erhalten ihre hohe Festigkeit durch eine hohe Dichte an aromatischen Gruppen und/oder Amidgruppen, die durch Wasserstoffbrückenbildung für die physikalische Vernetzung der beiden Phasen verantwortlich sind.

Thermoplastische Copolyester, Polyetherester (TPE-E)

Thermoplastische Copolyester sind alternierend aus harten Polyestersegmenten und weichen Polyetherkomponenten aufgebaut. Die Polyester-Blöcke, gebildet aus Diolen (z.B. Butandiol-1,4) und Dicarbonsäuren (z.B. Terephthalsäure), werden mit langkettigen Polyethern, die Hydroxyl-

Endgruppen tragen, in einer Kondensationsreaktion verestert. Je nach Länge der harten und weichen Segmente können sehr unterschiedliche Härtebereiche eingestellt werden.

#### Thermoplastische Polyurethane (TPE-U)

5 Die Blockcopolymere des Polyurethans werden durch Polyaddition von Diolen und Diisocyanaten synthetisiert. Die aus der Reaktion zwischen Diisocyanat und einem Polyol entstehenden Weichsegmente fungieren bei mechanischer Beanspruchung als elastische Komponenten. Die als Vernetzungsstellen dienenden Hartsegmente (Urethan-Gruppen) erhält man durch Reaktion des Diisocyanats mit einem niedermolekularen Diol zur Kettenverlängerung. Wie bei den TPE-S Typen bilden die fein verteilten Hartsegmente Domänen, die eine Quasi-Vernetzung über Wasserstoffbrücken bzw. allgemein über Ordnungszustände bewirken, indem jeweils zwei oder mehr Domänen in Beziehung zueinander treten. Es kann hierbei zu einer Kristallisation der Hartsegmente kommen. Je nach eingesetztem Diol als Ausgangsmonomer unterscheidet man zwischen Polyester-, Polyether- und chemisch kombinierten Polyester/Polyethertypen.

Hinsichtlich der zweiten Untergruppe des thermoplastischen TPEs (A2), den Elastomerlegierungen kann zu den Ausführungen verwiesen werden, die oben im Zusammenhang mit dem Stand der Technik gemacht wurden. Erfindungsgemäß anwendbare Elastomerlegierungen schließen beispielsweise die Folgenden ein:

#### EPDM/PP-Blends

Für die Kautschukphase werden in der Regel EPDM- Terpolymere eingesetzt, als Polyolefin wird meist Polypropylen verwendet. Die weiche Phase kann sowohl unvernetzt (TPE-0) als auch vernetzt vorliegt (TPE-V). Bei überwiegendem PP-Anteil stellt der Thermoplast die kontinuierliche Phase dar. Bei sehr hohem Elastomergehalt kann sich die Struktur auch umkehren, so daß PP verstärkte EPDM-Blends resultieren. Daher deckt diese Klasse von Elastomerlegierungen einen großen Härtebereich ab. Alle Vertreter zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Ozon sowie gegen viele organische und anorganische Medien aus. Die Resistenz gegenüber aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln ist dagegen schlecht bis mäßig.

#### NR/PP Blends (thermoplastischer Naturkautschuk)

In ähnlicher Weise wie EPDM kann auch NR mit PP und auch mit PP/PE-Gemischen zu einem thermoplastisch verarbeitbaren Naturkautschuk (TPNR) compoundiert werden. Die dynamische Vernetzung von NR erfolgt in der Regel in Gegenwart von Peroxiden oberhalb von 170 °C. Im Vergleich zu herkömmlichen NR-Vulkanisaten weisen TPNR-Blends eine deutlich höhere Witterungs- und Ozonbeständigkeit auf.

#### NBR/PP-Blends

Bei diesen Polymerblends ist vor- bzw. teilvernetzter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) als elastomere Phase in der PP-Hartphase dispergiert. Charakteristische Merkmale dieser Blends sind hohe Beständigkeiten gegenüber Kraftstoffen, Ölen, Säuren und Alkalien sowie gegenüber Ozon und Witterungseinflüssen.

#### IIR (XIIR)/PP-Blends

Butyl- oder Halobutylkautschuke stellen bei dieser Klasse die elastomeren Phasenbestandteile dar. Auf der Basis eines Dienkautschuks mit unpolarem Charakter (vergleichbar NR/IR) werden hier die ausgezeichneten Permeationseigenschaften von Butylkautschuk gegenüber vielen Gasen für das Eigenschaftsprofil der im Verschnitt mit PP erhältlichen TPE-Blends ausgenutzt.

#### EVA/PVDC-Blends

Diese basieren auf einem Verschnitt von Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA) und Polyvinylidenchlorid (PVDC) als thermoplastische Phase. Das Eigenschaftsbild im mittleren Härtebereich von 60 bis 80 ShA ist geprägt durch eine gute Öl- und eine hervorragende Witterungsbeständigkeit.

#### NBR/PVC-Blends

Diese, hauptsächlich zur Verbesserung der Eigenschaften von Weich-PVC hergestellten Polymerblends, stellen Mischungen aus Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und Polyvinylchlorid (PVC) dar. Insbesondere bei Forderungen nach besserer Öl- bzw. Fettbeständigkeit sind die mit hohen Weichmacheranteilen ausgestatteten Weich-PVC Qualitäten nicht mehr einsetzbar (Weichmacherextraktion). NBR wirkt bei diesen NBR/PVC-Blends als polymerer, nicht extrahierbarer Weichmacher und kann mit PVC in nahezu jedem Verhältnis gemischt werden.

Besonders bevorzugte thermoplastische Elastomere (A2) schließen ein:  
TPE-U, TPE-A und TPE-V.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten folgende  
Kombinationen der Komponenten (A) und (B):

5

| Thermoplastischer Werkstoff (A) | Mikrogel (B) auf Basis                    |
|---------------------------------|---|
| TPE-U                           | SBR (OH-modifiziert) peroxidisch vernetzt |
| PP                              | SBR (OH-modifiziert) EGDMA- vernetzt      |
| PP                              | SBR (nicht modifiziert) DVB- vernetzt     |
| TPE-A                           | SBR (OH-modifiziert) EGDMA- vernetzt      |
| PP                              | NBR peroxidisch vernetzt                  |
| PA                              | NBR peroxidisch vernetzt                  |

10

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verhalten sich im  
allgemeinen wie thermoplastische Elastomere, d.h. sie verbinden die Vorteile der  
thermoplastischen Verarbeitbarkeit mit den Eigenschaften der Elastomere wie in  
der Einleitung im Zusammenhang mit den TPEs aus dem Stand der Technik  
beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich  
mindestens ein übliches Kunststoffadditiv enthalten, wie anorganische und/oder  
organische Füllstoffe, Weichmacher, anorganische und/oder organische  
Pigmente, Flammenschutzmittel, Mittel gegen Schädlinge, wie z.B. Termiten, Mittel  
gegen Marderbiss, etc. und sonstige üblichen Kunststoffadditiven. Diese können  
in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von bis zu etwa  
40 Gew.-%, bevorzugt bis zu etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge  
der Zusammensetzung enthalten sein.

20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind erhältlich durch  
Mischen mindestens eines thermoplastischen Werkstoffes (A) und mindestens  
eines vernetzten Mikrogels (B), das nicht durch die Anwendung energiereicher  
Strahlung vernetzt ist.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von vernetzten  
Mikrogelen (B), die nicht durch die Anwendung energiereicher Strahlung vernetzt  
sind, in thermoplastischen Werkstoffen (A). Hinsichtlich der bevorzugten Varianten

der Komponenten (A) und (B) kann dabei zu den vorstehenden Erläuterungen verwiesen werden.

#### Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Mischen mindestens eines thermoplastischen Werkstoffes (A) und mindestens eines Mikrogels (B). Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt im allgemeinen so, dass das Mikrogel (B) vor dem Mischen mit dem thermoplastischen Werkstoff (A) separat hergestellt wird.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend (gegebenenfalls) modifiziertes Mikrogel (B) und den thermoplastischen Werkstoff (A) können auf verschiedene Arten hergestellt werden: Zum einen ist selbstverständlich möglich, die Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind  
15 beispielsweise Walzen, Mehrwalzenstühle, Dissolver, Innenmischer oder auch Mischextruder.

Als Mischaggregat sind weiterhin die aus der Kunststoff- und Kautschuktechnologie bekannten Mischaggregate (Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 24. Ausgabe, S. 61 und S. 148 ff; DIN 24450; Mischen von Kunststoff- und Kautschukprodukten, VDI- Kunststofftechnik, S. 241 und ff.) , wie z.B. Ko-Kneter, Einschneckenextruder (mit speziellen Mischelementen), Doppelschneckenextruder, Kaskadenextruder, Entgasungsextruder, Mehrschneckenextruder, Stiftexttruder, Schneckenkneter und Planetwalzenextruder, sowie Vielwellenreaktor geeignet. Bevorzugt werden  
20 gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder mit Entgasung (Planetwalzenextruder mit Entgasung) verwendet.  
25

Die weitere Abmischung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus (gegebenenfalls) modifiziertem Mikrogel (B) und den thermoplastischen Werkstoffen (A) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsmitteln, wie oben erwähnt, kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern, Mehrwalzenstühlen, Dissolvern oder auch Mischextrudern,  
30 durchgeführt werden. Bevorzugte Mischtemperaturen liegen bei Raumtemperatur (23°C) bis 280°C, bevorzugt bei etwa 60°C bis 200°C.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Formartikeln sowie die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen Formartikel. Beispiele derartiger Formartikel schließen ein:

- 5 Steckverbindungen, Dämpfungs-, insbesondere Schwingungs- und Stoßdämpfungselemente, akustische Dämpfungselemente, Profile, Folien, insbesondere dämpfende Folien, Fußmatten, Bekleidung, insbesondere Schuheinlagen, Schuhe, insbesondere Schischuhe, Schuhsohlen, Elektronische Bauteile, Gehäuse für elektronische Bauteile, Werkzeuge, Dekorative Formkörper, Verbundwerkstoffe, Formteile für Automobile etc.

10 Die erfindungsgemäßen Formartikel können aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch übliche Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Elastomere hergestellt werden, wie durch Schmelzextrusion, Kalandrieren, IM, CM, und RIM.

15 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf den Offenbarungsgehalt der Beispiele beschränkt.



## BEISPIELE:

### 1. Herstellung von Mikrogelen (B)

#### 5 Herstellungsbeispiel 1:

(NBR basierendes Mikrogel aus peroxidischer Vernetzung (OBR 1102 C))

Die Herstellung des NBR-Mikrogels OBR 1102 C erfolgt wie in DE 19701487 beschrieben. Man geht von einem NBR-Latex aus. Der NBR-Latex weist folgende Merkmale auf: Gehalt an eingebautem Acrylnitril: 43 Gew.%, Feststoffkonzentration: 16 Gew.%, pH-Wert: 10,8, Durchmesser der Latexteilchen ( $d_z$ ): 140 nm, Teilchendichte: 0,9984 g/cm<sup>3</sup>, der Gelgehalt des Latex beträgt 2,6 Gew.%, der Quellungsindex des Gelanteils in Toluol beträgt 18,5 und die Glasatemperatur ( $T_g$ ) beträgt -15°C.

Für die Herstellung von OBR 1102 C setzt man 7 phr Dicumylperoxid (DCP) ein.

Charakteristische Daten des erhaltenen Mikrogels sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Herstellungsbeispiel 2:

20 (SBR basierendes Mikrogel aus peroxidischer Vernetzung (OBR 1046 C))

Die Herstellung des Mikrogels erfolgte durch Vernetzung eines SBR-Latex mit 40 Gew.% eingebautem Styrol (Krylene 1721 von Bayer France) in Latexform mit 1,5 phr Dicumylperoxid (DCP) und anschließender Pfropfung mit 5 phr Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

25 Die Vernetzung von Krylene 1721 mit Dicumylperoxid erfolgte wie in den Beispielen 1) - 4) der US 6127488 beschrieben, wobei für die Vernetzung 1,5 phr Dicumylperoxid eingesetzt wurden. Der zugrunde liegende Latex Krylene 1721 weist folgende Merkmale auf:

30 Feststoffkonzentration: 21 Gew.-%; pH-Wert: 10,4; Durchmesser der Latexteilchen:  $d_{10}$  = 40 nm;  $d_z$  = 53 nm;  $d_{80}$  = 62 nm;  $O_{\text{spez.}}$  = 121; Teilchendichte: 0,9673 g/cm<sup>3</sup>, der Gelgehalt des Mikrogels beträgt 3,8 Gew.%, der Quellungsindex des Gelanteils beträgt: 25,8 und die Glasatemperatur ( $T_g$ ) beträgt -31,5°C.

Nach der Umsetzung mit 1,5 phr Dicumylperoxid weist das Produkt folgende charakteristischen Daten auf:

Feststoffkonzentration: 21 Gew.%; pH-Wert: 10,2; Durchmesser der Latexteilchen: d10 = 37 nm; d50 = 53 nm; d80 = 62 nm; Teilchendichte: 0,9958 g/cm<sup>3</sup>, der Gelgehalt des Mikrogels beträgt 90,5 Gew.%; der Quellungsindex des Gelanteils beträgt: 5,8 und die Glas temperatur (T<sub>g</sub>) beträgt -6,5°C.

Die Hydroxylmodifikation des mit 1,5 phr vernetzten SBR-Latex erfolgt durch Pfropfung mit 5 phr Hydroxyethylmethacrylat. Die Umsetzung mit HEMA, die Stabilisierung und Aufarbeitung des hydroxylmodifizierten Latex erfolgte wie in US 6399706, Beispiel 2, beschrieben.

Die charakteristische Daten des hydroxylmodifizierten SBR-Mikrogels sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Vor Einsatz des Mikrogels in TPU wird es in einem Vakuumtrockenschrank der Firma Haraeus Instruments, Typ Vacutherm VT 6130, bei 100 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Herstellungsbeispiel 3:

(SBR basierendes Mikrogel aus Direktpolymerisation; Vernetzung mit DVB (OBR1126E))

Die Herstellung dieses Mikrogels erfolgte durch Copolymerisation von 23 % Styrol, 76 % Butadien und 1% Divinylbenzol in Emulsion.

#### Herstellungsbeispiel 4

Mikrogel auf Basis von hydroxylmodifiziertem BR, hergestellt durch direkte Emulsionspolymerisation unter Verwendung des vernetzenden Comonomers Ethylenglykoldimethacrylat (OBR 1118).

Es werden 325 g des Na-Salzes einer langkettigen Alkylsulfonsäure (330 g Mersolat K30/95 der Bayer AG) und 235 g des Na-Salzes methylenverbrückter Naphthalinsulfonsäure (Baykanol PQ der Bayer AG) in 18,71 kg Wasser gelöst und in einem 40 l-Autoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird 3mal evakuiert und mit Stickstoff beaufschlagt. Danach werden 9,200 kg Butadien, 550 g Ethylenglykoldimethacrylat (90%ig), 312 g Hydroxyethylmethacrylat (96%) und 0,75 g Hydrochinonmonomethylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wird

unter Rühren auf 30°C aufgeheizt. Anschließend wird eine wässrige\_Lösung bestehend aus 170 g Wasser, 1,69 g Ethylendiamintetraessigsäure (Merck-Schuchardt), 1,35 g Eisen(II)-Sulfat\*7H<sub>2</sub>O, 3,47 g Rongalit C (Merck-Schuchardt) sowie 5,24 g Trinatriumphosphat\*12H<sub>2</sub>O zudosiert. Die Reaktion wird durch  
5 Zugabe einer wässrigen Lösung von 2,8 g p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50 der Akzo-Degussa) und 10,53 g Mersolat K 30/95, gelöst in 250 g Wasser gestartet. Nach 5 Stunden Reaktionszeit aktiviert man mit einer wässrigen Lösung bestehend aus 250 g Wasser, in dem 10,53 g Mersolat K30/95 und 2,8 g p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50) gelöst sind, nach. Bei Erreichen eines  
10 Polymerisationsumsatzes von 95-99 % wird die Polymerisation durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 25,53 g Diethylhydroxylamin gelöst in 500 g Wasser, abgestoppt. Danach werden nicht umgesetzte Monomeren durch Strippen mit Wasserdampf aus dem Latex entfernt. Der Latex wird filtriert und wie im Beispiel 2 der US 6399706 mit Stabilisator versetzt, koaguliert und getrocknet.

15 Die charakteristischen Daten des SBR-Gels sind in Tabelle 1. zusammengefasst.

#### Herstellungsbeispiel 5

(NBR basierendes Mikrogel aus peroxidischer Vernetzung (OBR 1102 B))

20 Ein NBR basierendes Mikrogel aus peroxidischer Vernetzung wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 mit DCP von 5 anstelle von 1,5 phr hergestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der Mikrogele (B)

| Herstell-<br>lungs-<br>beispiel | Produkt-<br>Bezeich-<br>nung | Mikroge-<br>l-<br>Typ | Ver-<br>netzung<br>[phr] | Dz<br>[nm] | Ospez.<br>[m <sup>2</sup> /g] | Dichte<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Gelge-<br>halt<br>[Gew. %] | QI   | Tg<br>[°C] | ΔTg<br>[°C] | OH-<br>Zahl<br>[mg KOH/ g Pol.] | Säure-<br>zahl |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------|------------|-------------|---------------------------------|----------------|
|                                 |                              |                       |                          |            |                               |                                |                            |      |            |             |                                 |                |
| 1                               | OBR<br>1102 C                | NBR                   | DCP/7                    | 132        | 462                           | 1,0236                         | 93,7                       | 7,9  | -0,5       | 15,8        | 16,4                            | 2,3            |
| 2                               | OBR<br>1046 C                | SBR                   | DCP/1,5                  | 51         | 117                           | 1,0112                         | 96,3                       | 5,9  | 4,5        | 33,8        | 10,3                            | 8,4            |
| 3                               | OBR<br>1126E                 | SBR                   | -                        | -          | -                             | -                              | 83,4                       | 14,7 | -58,5      | 10,6        | 9,5                             | 13,2           |
| 4                               | OBR<br>1118                  | BR                    | EGDMA/<br>5%             | 50         | 166                           | 0,9245                         | 99,1                       | 7,7  | -79        | 7,6         | 21,9                            | 3,4            |
| 5                               | OBR<br>1102 B                | NBR                   | DCP/5                    | 129        | 478                           | 1,0184                         | 94,3                       | 8,8  | -1,5       | 13,2        | 18                              | 3,1            |

In der Tabelle bedeuten:

DCP: Dicumylperoxid

EGDMA: Ethylenglykoldimethacrylat

phr: parts per 100 rubber

5  $O_{\text{spez.}}$ : spezifische Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$

10  $d_z$ : Der Durchmesser  $\bar{d}_z$  ist nach DIN 53 206 als der Median- oder Zentralwert definiert, oberhalb und unterhalb dessen, jeweils die Hälfte aller Teilchengrößen liegt. Der Teilchendurchmesser der Latexteilchen wird mittels Ultrazentrifugation bestimmt (W. Scholtan, H. Lange, „Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Latices mit der Ultrazentrifuge“, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972) Band 250, Heft, 8). Die Durchmesserangaben im Latex und für die Primärpartikel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind praktisch gleich, da sich die Teilchengröße der Mikrogelteilchen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung praktisch nicht ändert.

15 QI: Quellungsindex

Tg: Glasstemperatur

$\Delta Tg$ : Breite des Glasübergangs

20 Für die Bestimmung von Tg: und  $\Delta Tg$  wird das Gerät DSC-2 von Perkin-Elmer benutzt.

### Quellungsindex QI

Der Quellungsindex QI wurde wie folgt bestimmt:

25 Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des in Toluol bei 23° für 24 Stunden gequollenen lösungsmittelhaltigen Mikrogels und dem Gewicht des trockenen Mikrogels berechnet:

$QI = \text{Naßgewicht des Mikrogels} / \text{Trockengewicht des Mikrogels}$ .

30 Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das mit Toluol gequollene (nasse) Gel wird nach Zentrifugation mit 20.000 Upm gewogen und anschließend bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

OH-Zahl (Hydroxylzahl)

Die OH-Zahl (Hydroxylzahl) wird nach DIN 53240 bestimmt, und entspricht der Menge an KOH in mg, die der Essigsäure-Menge äquivalent ist, die bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid von 1 g Substanz freigesetzt wird.

#### Säurezahl

- 5 Die Säurezahl wird wie oben bereits erwähnt nach DIN 53402 bestimmt und entspricht der Menge KOH in mg, die erforderlich ist um ein g des Polymers zu neutralisieren.

#### Gelgehalt

- 10 Der Gelgehalt entspricht dem in Toluol unlöslichen Anteil bei 23°C. Er wird wie oben beschrieben bestimmt.

#### Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperaturen wurden wie oben erwähnt bestimmt.

- 15 Breite des Glasübergangs:

Die Breite des Glasübergangs wurde wie oben beschrieben bestimmt.

#### 2. Allgemeine Vorschrift für den Mischprozeß im Innenmischer:

- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt mit einem Laborinnenmischer (Rheocord 90, Mischkammer Rheomix 600 E, Fa. Haake) mit tangierenden Rotoren, Druckluftkühlung und einem Kammervolumen von 350 cm<sup>3</sup>. Das Mischen erfolgt bei einer Drehzahl von 100 U / min, einer Anfangskammertemperatur von 160 °C und einem Füllgrad von 70 %. Es werden Mischungen mit einem Kautschuk-Mikrogel (B) / thermoplastischen Werkstoff (A)
- 25 in den angegebenen Verhältnissen von beispielsweise 80 / 20, 70 / 30, 60 / 40, 50 / 50, 40 / 60, 30 / 70, 20 / 80, 10 / 90 hergestellt. Hierzu wird zuerst der Thermoplast in den Mischer gegeben und innerhalb von 4 min aufgeschmolzen. Anschließend wird das Mikrogel zudosiert, der Stempel geschlossen und 8 min gemischt. Hierbei erfolgt ein Anstieg der Temperatur. Das Drehmoment durchläuft ein Maximum mit
- 30 einem Endplateau. Nach dem Mischen werden optisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufweisen.

### 3. Nachweis der Morphologie

Der Nachweis der Morphologie erfolgt mit Hilfe von Transmission Elektronen Mikroskopie Aufnahmen (TEM) und mit Hilfe der Atomic Force Microscopy (AFM).

#### 5 1. TEM:

Probenpräparation für die Transmissions-Elektronenmikroskopischen Untersuchungen

#### Kryo-Ultramikrotomie

Vorgehensweise:

10 Unter Kryobedingungen wurden mittels Diamantmesser Dünnschnitte mit einer Schnittdicke von ca. 70 nm hergestellt. Zur Verbesserung des Kontrastes kann mit  $\text{OsO}_4$  kontrastiert werden.

Die Dünnschnitte wurden auf Kupfernetze übertragen, getrocknet und im TEM zunächst großflächig begutachtet. Darauf hin wurden mit 80 kV

15 Beschleunigungsspannung bei 12.000 facher Vergrößerung, dargestellte Fläche =  $833,7 * 828,8 \text{ nm}$ , charakteristische Bildausschnitte mittels digitaler Bildsoftware zu Dokumentationszwecken gespeichert und ausgewertet.

#### 2. AFM: Firma Topometrix Modell TMX 2010.

20 Für die Untersuchung wurden Glanzschnitte angefertigt und in das AF-Mikroskop übertragen. Die Aufnahmen wurden im Layered imaging Verfahren angefertigt.

Bei zu hoher Konzentration des Mikrogels, d.h. bei Überlagerung der  
25 Primärpartikel, kann vorher eine Verdünnung erfolgen.

#### Beispiel 1

(Erfindungsgemäße Zusammensetzung auf Basis PP)

30 Das Mikrogel OBR 1118 aus Herstellungsbeispiel 4 wird mit PP Atofina PPH 3060 (hergestellt von ATOFINA) wie unten angegeben vermischt. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt mit einem Laborextruder (ZSK 25, Hersteller Fa. Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; Schneckendurchmesser  $d = 25 \text{ mm}$ ,  $L/d > 38$ ; Durchsätze: 2,0 bis 5,0 kg/h, Drehzahlen: 100 bis 220 U/min; )

mit gleichsinnig laufenden Wellen. Das Mischen erfolgt bei einer Drehzahl von 100 bis 220 U/min, einer Einzugszonentemperatur von 160 °C und einem Durchsatz von 5 kg/h. Es werden Mischungen mit einem MG-/ PP-Gewichtsverhältnis von 5/95%, 10/90%, 15/85%, 20/80%, 25/75%, 30/70%, 35/65% hergestellt. Hierzu werden zuerst das PP und MG kontinuierlich über gravimetrische Dosierwaagen in den Extruder dosiert. Im Extruder erfolgt ein Anstieg der Temperatur auf 180 bis 195°C. Nach dem Verarbeiten werden optisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufweisen.

Als Referenz zu den Mikrogel-basierten TPE-V's wird ein konventionell hergestelltes TPE-V (Santoprene Rubber 201-87) von Advanced Elastomer Systems eingesetzt (M1).

Die erhaltenen Zusammensetzungen/Prüfkörper zeigten folgende Eigenschaften.



**Tabelle 2:** Ergebnisse der physikalischen Prüfung der untersuchten erfindungsgemäßen Mikrogel/TPE-V-Mischungen (M2 bis M7) sowie des TPE-V (M1)

| Material                 |         | M 1  | M 2 | M 3  | M 4  | M 5  | M 6  | M 7  | M 8  |
|--------------------------|---------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Santoprene Rubber 201-87 |         | 100  | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| Atofina PPH 3060         | [%]     | 0    | 95  | 90   | 85   | 80   | 75   | 70   | 65   |
| OBR1118                  | [%]     | 0    | 5   | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   |
| Härte, Sofortprüfung     | Shore A | 87   | -   | -    | -    | 96   | 92   | 89   | 86   |
| Zugfestigkeit            | [MPa]   | 15,9 | 34  | 30,6 | 27,1 | 22,7 | 19,8 | 19,2 | 18,5 |
| Reißdehnung              | [%]     | 530  | 15  | 30   | 57   | 89   | 133  | 210  | 270  |
| Modul bei 100 % Dehnung  | [MPa]   | 6,9  | -   | -    | -    | -    | 7,4  | 7,6  | 7,9  |

## Beispiel 2

(Erfindungsgemäße Zusammensetzung auf Basis PP)

Das Mikrogel aus Beispiel 2 (OBR 1046 C) wird mit einem PP Atofina PPH 3060 (hergestellt von ATOFINA) wie unten angegeben vermischt. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt mit einem Laborextruder (ZSK 25, Hersteller Fa. Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; Schneckendurchmesser  $d = 25 \text{ mm}$ ,  $L/d > 38$ ; Durchsätze: 2,0 bis 3,5 kg/h, Drehzahlen: 100 bis 200 U/min; ) mit gleichsinnig laufenden Wellen. Das Mischen erfolgt bei einer Drehzahl von 100 bis 220 U/min, einer Einzugszonentemperatur von  $165^\circ\text{C}$  und einem Durchsatz von 5 kg/h. Es werden Mischungen mit einem MG-/ PP-Gewichtsverhältnis beispielsweise von 5/95%, 10/90%, 15/85%, 20/80%, 25/75%, 30/70%, 35/65% hergestellt. Hierzu werden zuerst das PP und MG kontinuierlich über gravimetrische Dosierwaagen in den Extruder dosiert. Im Extruder erfolgt ein Anstieg der Temperatur auf 190 bis  $210^\circ\text{C}$ . Nach dem Verarbeiten werden optisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufweisen.

Als Referenz zu den Mikrogel-basierten TPE-V's wird ein konventionell hergestelltes TPE-V (Santoprene Rubber 201-87) von Advanced Elastomer Systems eingesetzt (M1).

Die erhaltenen Zusammensetzungen/Prüfkörper zeigten folgende Eigenschaften.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der physikalischen Prüfung der untersuchten erfindungsgemäßen Mikrogel/TPE-V-Mischungen (M2 und M3) sowie des TPE-V (M1)

| Material                 |         | M 1  | M 2  | M 3  |
|--------------------------|---------|------|------|------|
| Santoprene Rubber 201-87 |         | 100  | 0    | 0    |
| Atofina PPH 3060         | [%]     | 0    | 70   | 65   |
| OBR1046C                 | [%]     | 0    | 30   | 35   |
| Härte, Sofortprüfung     | Shore A | 87   | 93   | 88   |
| Zugfestigkeit            | [MPa]   | 15,9 | 23,2 | 19,8 |
| Reißdehnung              | [%]     | 530  | 168  | 250  |
| Modul bei 100 % Dehnung  | [MPa]   | 6,9  | 8,7  | 8,3  |

### Beispiel 3

(Erfindungsgemäße Zusammensetzung auf Basis PP)

Mikrogele (OBR 1126 E) aus Beispiel 3 werden mit einem PP Moplen Q 30 P (hergestellt von Montel Polyolefins) wie unten angegeben vermischt. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt mit einem Laborextruder (ZSK 25, Hersteller Fa. Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; Schneckendurchmesser d = 25 mm, L/d > 38; Durchsätze: 2,0 kg/h, Drehzahlen: 100 bis 190 U/min; ) mit gleichsinnig laufenden Wellen. Das Mischen erfolgt bei einer Drehzahl von 100 bis 220 U/min, einer Einzugszonentemperatur von 165 °C und einem Durchsatz von 5 kg/h. Es werden Mischungen mit einem MG-/ PP-Gewichtsverhältnis beispielsweise von 5/95%, 10/90%, 15/85%, 20/80%, 25/75%, 30/70%, 35/65% hergestellt. Hierzu werden zuerst das PP und MG kontinuierlich über gravimetrische Dosierwaagen in den Extruder dosiert. Im Extruder erfolgt ein Anstieg der Temperatur auf 175 bis 190°C. Nach dem Verarbeiten werden optisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufweisen.

Als Referenz zu den Mikrogel-basierten TPE-V's wird ein konventionell hergestelltes TPE-V (Santoprene Rubber 201-87) von Advanced Elastomer Systems eingesetzt (M1).

Die erhaltenen Zusammensetzungen/Prüfkörper zeigten folgende Eigenschaften.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der physikalischen Prüfung der untersuchten erfindungsgemäßen Mikrogel/TPE-V-Mischungen (M2 und M3) sowie des TPE-V (M1)

| Material                 |         | M 1  | M 2  | M 3  |
|--------------------------|---------|------|------|------|
| Santoprene Rubber 201-87 |         | 100  | 0    | 0    |
| Moplen Q 30 P            | [%]     | 0    | 70   | 65   |
| OBR 1126 E               | [%]     | 0    | 30   | 35   |
| Härte, Sofortprüfung     | Shore A | 87   | 88   | 85   |
| Zugfestigkeit            | [MPa]   | 15,9 | 16,2 | 17,8 |
| Reißdehnung              | [%]     | 530  | 193  | 327  |
| Modul bei 100 % Dehnung  | [MPa]   | 6,9  | 9,2  | 8,9  |

#### Beispiel 4

(Erfindungsgemäße Zusammensetzungen auf Basis TPE-U)

Als Mikrogel wird das Mikrogel aus Herstellungsbeispiel 2 (OBR 1046C) verwendet. Als TPU, das mit dem Mikrogel versetzt wird, wird Desmopan 385 ein  
5 TPE-U der Bayer AG verwendet.

Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt mit einem Laborextruder (ZSK 25, Hersteller Fa. Krupp Werner u. Pfleiderer, Stuttgart; Schneckendurchmesser  $d = 25$  mm,  $L/d > 38$ ; Durchsätze: 2,0 bis 5,0 kg/h, Drehzahlen: 100 bis 220 U/min; ) mit gleichsinnig laufenden Wellen. Das Mischen erfolgt bei einer  
10 Drehzahl von 100 bis 220 U/min, einer Einzugszonentemperatur von 160 °C und einem Durchsatz von 5 kg/h. Es werden Mischungen mit einem MG-/ TPU-Gewichtsverhältnis von 5/95%, 10/90%, 15/85%, 20/80%, 25/75%, 30/70% hergestellt. Hierzu werden zuerst das TPU und MG kontinuierlich über  
15 gravimetrische Dosierwaagen in den Extruder dosiert. Im Extruder erfolgt ein Anstieg der Temperatur auf 195°C. Nach dem Verarbeiten werden optisch und physikalisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufweisen und transparent sind.

Als Referenz zu den Mikrogel-basierten TPE-U's wird ein konventionell hergestelltes TPU (Desmopan 385) eingesetzt (M1).

20 Spritzguß:

Aus dem erhaltenen Granulat der TPE-U's auf Basis von MG und des reinen Desmopan 385 werden Normprüfkörper-Zug spritzgegossen. Dies erfolgt mit einer Spritzgießmaschine (Typ 320S von Fa. Arburg) bei einer Maschinen-  
25 temperatur von 205-215 °C, einem Staudruck von 10 bar und einer Werkzeugtemperatur von 60 °C. Die Verweilzeit der Probe beträgt in der Maschine und im Werkzeug 50 Sekunden. Das Schussgewicht beträgt 29,5 g.

Abb. 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des in Beispiel 4 erhaltenen  
30 Materials. Man erkennt sehr schön die dispergierten, annähernd kugelförmigen Mikrogele.

#### Herstellung der Prüfkörper:

Aus allen Proben werden 50% F3-Normprüfstäbe hergestellt. Dies erfolgt für alle Materialien durch Spritzgießen von Prüfplatten. Aus diesen Prüfplatten werden die Probekörper präpariert. Alle Normstäbe besitzen im Kopfbereich eine Breite von 14 mm und Stegbreite von 7 mm. Die Dicke der Normstäbe beträgt 2 mm.

#### Physikalische Prüfung:

##### 1. Zugversuch

Der Zugversuch der Proben erfolgt an 50% F3-Normprüfstäbe (s. o.) entsprechend DIN 53455. Die Prüfung wird mit einer Universalprüfmaschine (Typ 1445, Fa. Frank) mit optischen Längenaufnehmern durchgeführt. Der Messbereich des Kraftaufnehmers beträgt 0-1000 N. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Hierbei waren folgende Maschinenparameter vorgegeben:

- Vorkraft 0,1 N
- Geschw. bis Vorkraft 1 mm/min
- Last 1000 N
- Vprüf 400 mm/min

Die Bruchdehnungs- und Bruchspannungswerte der Mikrogel basierten TPE-U's liegen auch bei hohen Beladungen oberhalb der Werte der reinen, konstituierenden TPU-Phase. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

##### Shore A- Härte:

Die Prüfkörper wurden als Vergleich zur Raumtemperatur zusätzlich bei +80 °C und bei -2 °C jeweils 64h gelagert und vor der Messung 1h bei RT konditioniert. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen die Proben mit Mikrogel keine signifikanten Änderungen der Shore A- Härte. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

##### Farbbestimmung:

Die Ermittlung der Farbe der Prüfplatten wird nach den DIN Normen DIN 5033 und DIN 6174 mit einem Farbmeßgerät Match Rite CFS57 von der Firma X-

Rite GmbH durchgeführt. Die ermittelten Farbwerte sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Obwohl die Mikrogel-haltigen Prüfplatten eine Eigenfarbe besitzen, bleiben sie auch bei einem Gehalt von 30 % MG durchsichtig.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der physikalischen Prüfung der untersuchten erfindungsgemäßen Mikrogel/TPU-Mischungen (M2 bis M7) sowie des TPU Desmopan 385 (M1)

| Material                          |                      | M 1   | M 2   | M 3   | M 4   | M 5   | M 6   | M 7   |
|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Desmopan 385                      | [%]                  | 100   | 95    | 90    | 85    | 80    | 75    | 70    |
| OBR 1046 C                        | [%]                  | 0     | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    |
| Härte , Sofortprüfung             | Shore A              | 87    | 87    | 87    | 87    | 85    | 84    | 84    |
| Härte , 64 h bei + 80 °C gelagert | Shore A              | 87    | 85    | 84    | 84    | 82    | 81    | 81    |
| Härte , 64 h bei - 21 °C gelagert | Shore A              | 88    | 89    | 88    | 88    | 87    | 87    | 87    |
| Zugfestigkeit                     | [N/mm <sup>2</sup> ] | 9,6   | 19,1  | 17,9  | 17,4  | 16,6  | 15,8  | 13,2  |
| Reißdehnung                       | [%]                  | 160   | 450   | 424   | 385   | 362   | 350   | 310   |
| Farbe L                           |                      | 70,26 | 56,24 | 54,35 | 53,39 | 51,56 | 50,25 | 49,90 |
| Farbe A                           |                      | -0,86 | 0,83  | 1,00  | 1,44  | 1,74  | 2,18  | 3,13  |
| Farbe B                           |                      | 4,80  | 10,36 | 10,77 | 10,81 | 11,02 | 11,18 | 12,56 |

#### Heißluftalterung:

Die Heißluftalterung wurde bei 130 °C und 180 °C je 1h durchgeführt. Die Prüfkörper wurden anschließend nach Aussehen, Form und Farbe beurteilt. Als Vergleich wurden Prüfkörper ohne Heißluftlagerung mit beurteilt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 gezeigt. Hierbei zeigt sich überraschend, dass durch den Zusatz des Mikrogels die erfindungsgemäßen Prüfkörper formstabiler sind als ohne, wobei die Formstabilität mit steigendem Mikrogelgehalt zunimmt.

#### Beispiel 5

(Erfindungsgemäße Zusammensetzungen auf Basis TPE-A und Vergleichszusammensetzungen)

#### Herstellungsverfahren

Die Herstellung der TPE-A's erfolgte mit einem Laborinnenmischer (Rheocord 90, Mischkammer Rheomix 600 E, Fa. Haake) mit tangierenden Rotoren, Druckluftkühlung und einem Kammervolumen von 350 cm<sup>3</sup>. Das Mischen erfolgte bei einer Drehzahl von 100 U / min, einer Anfangskammertemperatur von 190 °C und einem Füllgrad von 70 %. Es wurden Mischungen mit einem Kautschuk-Mikrogel / Thermoplastverhältnis von 70 / 30 hergestellt (Proben 1 und 2). Hierzu wurde zuerst der Thermoplast (Grilamid L 1120 G) in den Mischer gegeben und innerhalb von 4 min aufgeschmolzen. Anschließend wurde das Mikrogel zudosiert, der Stempel geschlossen und 8 min gemischt. Hierbei erfolgte ein Anstieg der Temperatur (Proben 1 u. 2: T<sub>max</sub> = 251 °C). Das Drehmoment durchlief ein Maximum. Nach dem Mischen wurden optisch und physikalisch homogene Proben entnommen, die etwa die Färbung des Mikrogels aufwiesen. Dieses Material wurde anschließend granuliert.

Als Referenz zu den erfindungsgemäßen Mikrogel-basierten TPE-A's wurde ein konventionelles TPE-A hergestellt (Probe 5), das das gleiche Kautschuk / Thermoplast-Verhältnis aufwies. Das eingesetzte PA trägt die Bezeichnung (Grilamid L 1120 G) von EMS-GRIVORY und der eingesetzte Nitrilkautschuk trägt die Bezeichnung (Perbunan NT 3465) von BAYER AG. Das eingesetzte Vernetzungsmittel ist ein Dicumylperoxid. Es trägt die Bezeichnung Poly-Dispersion E(DIC)D-40 von der Firma Rhein Chemie Corporation. Es handelt sich um eine 40-%ige Abmischung von DCP in einem EPM Binder. Es wurden 5 phr



der Chemikalie dosiert. Das Mischen dieser TPE-A's erfolgte im gleichen Mischer, jedoch wurde eine Anfangstemperatur von 180 °C, eine Rotordrehzahl von 75 U / min und eine Gesamtmischdauer von 12 min gewählt. Zunächst wurde das Grilamid L 1120 G vorgelegt (63,4 g). Nach dessen Aufschmelzen wurde der NBR Kautschuk (Perbunan NT 3465 (149 g) und das Vernetzungsmittel nacheinander hinzudosiert Poly-Dispersion E(DIC)D-40 (18,6 g) und der Stempel geschlossen. Nach dem Mischen wurden optisch und physikalisch homogene Proben entnommen. Dieses Material wurde anschließend granuliert. Die erhaltene Morphologie ist in Abbildung 3 a) dargestellt. In Abbildung 3 b) wurde nach Zugabe des NBR Kautschuk (Perbunan NT 3465) zusätzlich 5 phr des Phasenvermittlers Trans-Polyoctenamer (Vestenamer 8012 der Firma Degussa AG) in den Innenmischer dosiert bevor der Vernetzer hinzugegeben wurde.

Als weitere Referenz zu den erfindungsgemäßen Mikrogel-basierten TPE-A's werden reines PA (Grilamid L 1120 G (Probe 3)) und reines NBR Vulkanisat (Perbunan NT 3465 vernetzt mit 5 phr Poly-Dispersion E(DIC)D-40 (Probe 4)) hinzugezogen.

#### Spritzguß

Aus dem Granulat der TPE-A's und der reinen Thermoplaste wurden Stäbe spritzgegossen. Dies erfolgte mit einer Laborspritzgießmaschine (Injektometer, Fa. Göttfert) bei einer Maschinentemperatur von 230-240 °C, einem Druck von 10 bar und einer Werkzeugtemperatur von 120 °C. Die Verweilzeit der Probe betrug in der Maschine und im Werkzeug circa eine Minute.

#### Herstellung der Prüfkörper

Aus allen Proben werden S2-Normstäbe präpariert. Dies erfolgt bei den reinen Thermoplastmaterialien (Probe 3) durch Fräsen. Die Normstäbe aller anderen Proben werden ausgestanzt. Alle präparierten Normstäbe besitzen im Kopfbereich nur eine Breite von 10 mm auf, da die spritzgegossenen Rohlinge nur einen Durchmesser von 10 mm besitzen. Die Dicke der Normstäbe beträgt 4 mm.

## Physikalische Prüfung

### Zugversuch

Der Zugversuch der Proben erfolgt an S2-Normstäben (s. o.) entsprechend DIN 53504. Die Prüfung wird mit einer Universalprüfmaschine (Typ 1445, Fa. Zwick) mit optischen Längenaufnehmern durchgeführt. Der Messbereich des Kraftaufnehmers beträgt 0-2000 N. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Bruchdehnungs- und Bruchspannungswerte der Mikrogel / PA basierten TPE-A's liegen zwischen den Werten der reinen, konstituierenden Elastomer- und Thermoplastphase. Es kann das Eigenschaftsniveau eines konventionell mit den gleichen Polymeren hergestellten TPE-A's (Probe 5) erreicht werden. Bei der Verwendung des Mikrogels OBR1102C (Herstellungsbeispiel 1 ) mit dem hohen ACN-Gehalt wird das festere TPE-A erzielt.

### 15 Quellung

Die Quellung der Proben erfolgt an S2-Normstäben (s. o.) entsprechend DIN 53521 bei einer Temperatur von 125 °C und einer Dauer von 4 d in der Referenzprüfflüssigkeit IRM 903 (Industry Reference Material, stark hydrobehandeltes Schwernaphthendestillat). Nach Ablauf der Einwirkungsdauer werden die Probekörper durch eine Lagerung in ungebrauchtem Prüfmittel innerhalb von 30 min auf 23 °C temperiert.

Die Untersuchungsergebnisse der Ölquellung sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Ölquellung der Mikrogel / PA basierten TPE-A's ist sehr gering. Die Quellbeständigkeit eines konventionell mit den gleichen Polymeren (PA (Grilamid L 1120 G) von EMS-GRIVORY und (Perbunan NT 3465) von BAYER AG) hergestellten TPE-A's (Probe 5) wird weit übertroffen. Bei der Verwendung des Mikrogels OBR1102C mit dem hohen ACN-Gehalt wird die geringere Ölquellung festgestellt.

30

35

Tabelle 6: Untersuchungsergebnisse der physikalischen Prüfung der PA-Proben

| Probe | Material   | $\sigma_B$ | $\varepsilon_B$ | $\sigma_{\max}$ | $\varepsilon_{\text{ bei } \sigma_{\max}}$ | Volumen-<br>quellung | Gewichts-<br>quellung |
|-------|--|------------|-----------------|-----------------|--|----------------------|-----------------------|
| Nr.   |  | Mpa        | %               | MPa             | %  | Vol.-%               | Gew.-%                |
| 1     | OBR1102B/PA  | 17,7       | 136,5           | 17,7            | 136,5                                      | 2,3                  | 1,9                   |
| 2     | OBR1102C/PA  | 18,5       | 110,2           | 18,5            | 110,2                                      | 1,6                  | 1,3                   |
| 3     | PA (Grilamid L<br>1120 G)                                  | 28,4       | 81,5            | 43              | 7,7  | 0,9                  | 0,5                   |
| 4     | NBR (Perbunan<br>NT 3465)                                  | 3,8        | 434,7           | 3,8             | 434,7                                      | 13,7                 | 12,7                  |
| 5     | NBR/PA<br>(Grilamid L<br>1120 G)/<br>(Perbunan NT<br>3465) | 14,1       | 149,7           | 14,1            | 149,7                                      | 11                   | 10                    |

## **MIKROGEL-ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNG**

### **ZUSAMMENFASSUNG**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Werkstoffe sowie vernetzte Mikrogele, die nicht durch energiereiche Strahlung vernetzt sind, enthaltende Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Formartikel, sowie aus der Zusammensetzung hergestellte Formartikel.

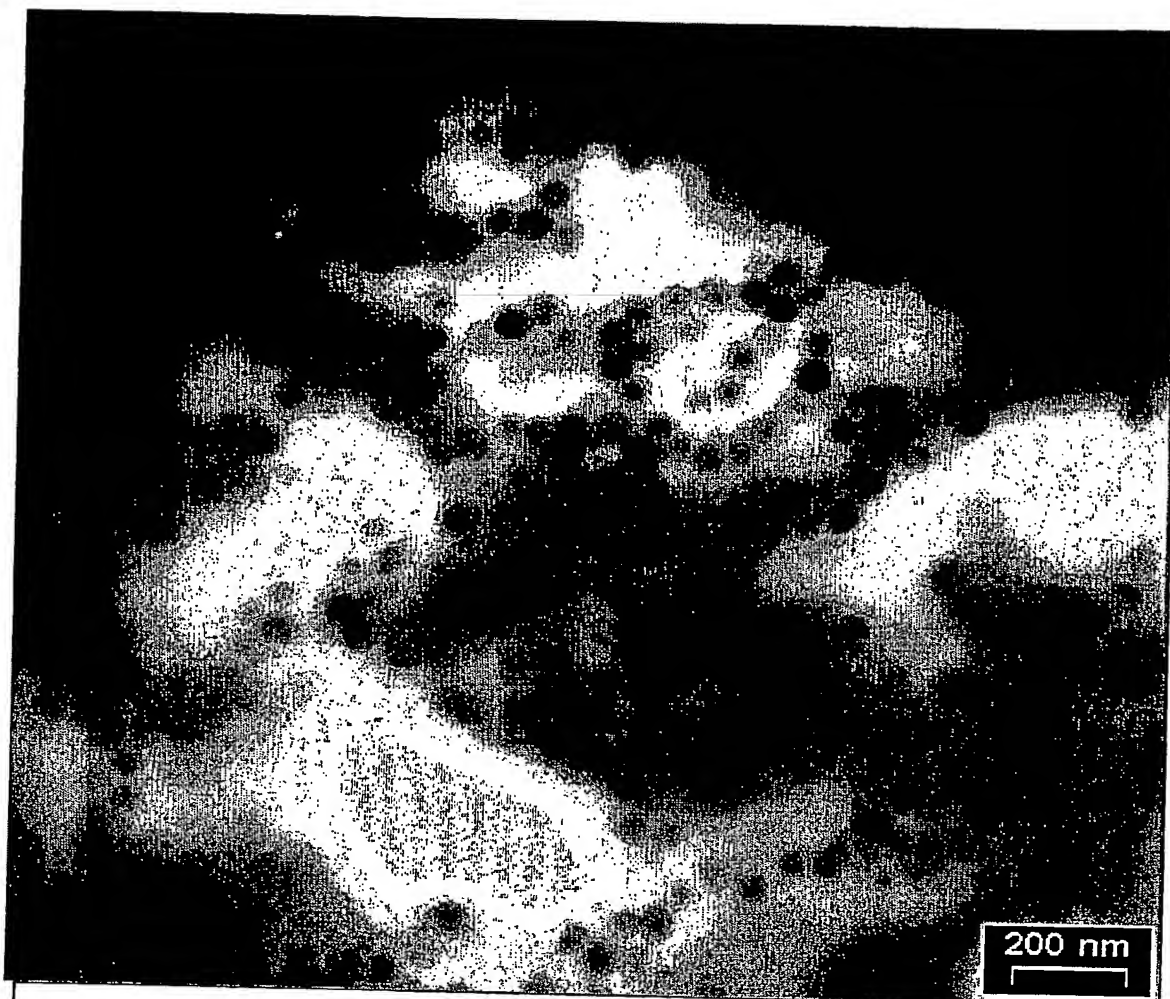


Abbildung 1: Darstellung der Zusammensetzung aus Beispiel 4 (MG/TPE-U); nicht kontrastiert mit  $\text{OsO}_4$  Vergrößerung 20.000 fach

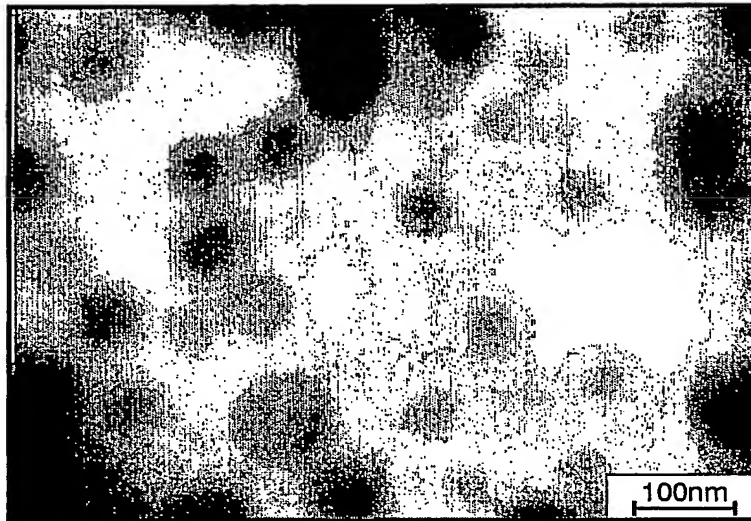
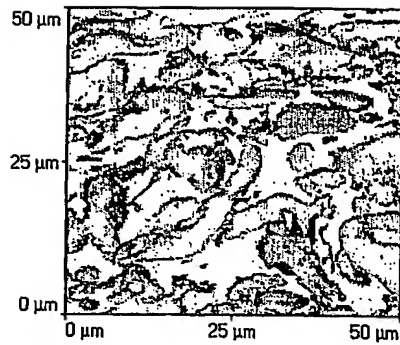
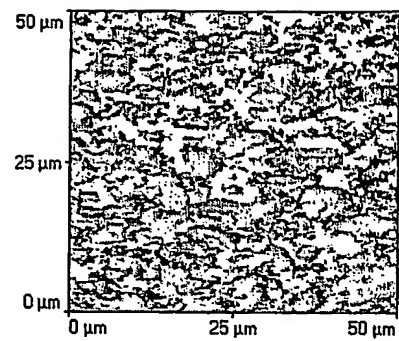


Abbildung 2: Darstellung einer Zusammensetzung aus Beispiel 1 (MG/PP); nicht kontrastiert mit OsO<sub>4</sub>; Vergrößerung 30.000-fach



a) ohne Phasenvermittler



b) mit Phasenvermittler

Abbildung 3 : AFM-Aufnahme eines dynamisch vulkanisierten TPVs aus Beispiel 5 (NBR/PA) (70:30) mit und ohne Phasenvermittler

5

Es ist deutlich zu erkennen, dass in den erfindungsgemäßen Beispielen oben die Mikrogeldomänen, d.h. die Domänen der Elastomerphase, um Größenordnungen kleiner und einheitlicher sind als die durch dynamische Vulkanisation gebildeten Elastomerdomänen herkömmlicher, dynamisch vulkanisierter TPVs, sowohl mit (> 5 bis 30  $\mu\text{m}$ ) wie auch ohne Phasenvermittler (> 10 bis 35  $\mu\text{m}$ , Abb. 3)

10

# Heißluftlagerung der Prüfkörper bei unterschiedlichen Temperaturen

5

Lagerung bei  
RT:

Material M1

Material M7



10

Lagerung bei  
130 °C:

Material M1

Material M7

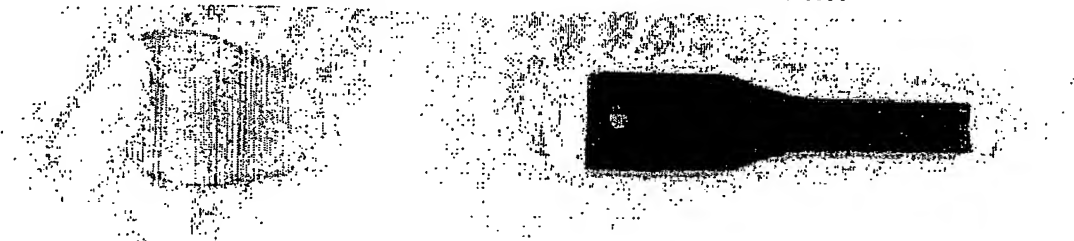


15

Lagerung bei  
150 °C:

Material M1

Material M7



20

Lagerung bei  
180 °C:

Material M1

Material M7



30

Abbildung 4: Lagerversuche von Prüfkörpern



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**